

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/06050

15.05.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2002年 6月26日

REC'D 04 JUL 2003

WIPO PCT

出願番号  
Application Number:

特願2002-185563

[ST.10/C]:

[JP2002-185563]

出願人  
Applicant(s):

大塚 潔  
ウチヤ・サーモスタット株式会社

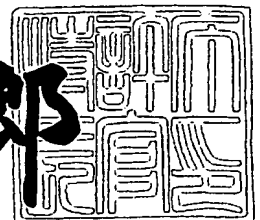
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年 6月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3048328

【書類名】 特許願

【整理番号】 P8513

【提出日】 平成14年 6月26日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C01B 3/10

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市南町4-16-701

【氏名】 大塚 潔

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区南六郷3-23-1-1303

【氏名】 竹中 壮

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県三郷市高州2丁目176番1号 ウチヤ・サーモ  
スタット株式会社内

【氏名】 中村 清純

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県三郷市高州2丁目176番1号 ウチヤ・サーモ  
スタット株式会社内

【氏名】 飯塚 和幸

【特許出願人】

【識別番号】 598102351

【氏名又は名称】 大塚 潔

【特許出願人】

【識別番号】 000102223

【氏名又は名称】 ウチヤ・サーモスタット株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082681

【弁理士】

【氏名又は名称】 三中 英治

【選任した代理人】

【識別番号】 100077654

【弁理士】

【氏名又は名称】 三中 菊枝

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007124

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 0010209

【包括委任状番号】 0010229

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素製造方法および水素供給装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 鉄または酸化鉄に水、水蒸気または水蒸気を含むガスを接触させて水素を製造する方法において、前記鉄または酸化鉄に、Rh、Ir、Ru、Pd、Pt および Os のうちの少なくともいずれか一つの金属を添加することを特徴とする水素製造方法。

【請求項 2】 鉄または酸化鉄に水、水蒸気または水蒸気を含むガスを接触させて水素を製造する方法において、前記鉄または酸化鉄に、Rh、Ir、Ru、Pd、Pt および Os のうちの少なくともいずれか一つの金属と、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Al、Ga、Mg、Sc、Ni および Cu のうちの少なくともいずれか一つの金属とを添加することを特徴とする水素製造方法。

【請求項 3】 前記金属の添加を共沈法により行うことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の水素製造方法。

【請求項 4】 内部に水素発生用媒体が収納されるとともに少なくとも 2 つの配管取付け手段を具備した可搬カセットからなり、前記水素発生用媒体が鉄または酸化鉄を主成分とし、これに Rh、Ir、Ru、Pd、Pt および Os のうちの少なくともいずれか一つの金属が添加されたものであり、該カセットは前記配管取付け手段の一方を介して水または水蒸気が注入されて、水が分解して発生した水素を、他方の連結孔配管取付け手段から水素消費装置へ供給可能であることを特徴とする水素供給装置。

【請求項 5】 内部に水素発生用媒体が収納されるとともに少なくとも 2 つの配管取付け手段を具備した可搬カセットからなり、前記水素発生用媒体が鉄または酸化鉄を主成分とし、これに Rh、Ir、Ru、Pd、Pt および Os のうちの少なくともいずれか一つの金属と、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Al、Ga、Mg、Sc、Ni および Cu のうちの少なくともいずれか一つの金属とが添加されたものであり、該カセットは前記配管取付け手段の一方を介して水または水蒸気が注入されて、水が分解して発生した水素を、他方の連結孔配管取付け手段から水素消費装置へ供給可能であることを特徴とする水素供給装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、水を分解し水素を効率良く製造する技術に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

石油・天然ガスを原料とした部分酸化や水蒸気改質は水素合成の際に多くの炭酸ガスを発生する。そこで、炭酸ガスを発生しない方法として太陽熱を利用したUT-3サイクルや、特開平07-267601号公報の方法が提案されている。しかし、この方法は太陽熱を利用するに当たり、大きなシステムが必要で、コストもそれに伴い多大なものになる。

## 【0003】

また、水素を安全に貯蔵・運搬する手段として高圧ボンベの代わりに、水素吸蔵合金を用いる提案が多くなされているが、水素吸蔵合金への水素吸蔵には高い水素圧が必要であり、空気および水蒸気雰囲気下で使用できなく、非常に高価である、などの問題点がある。

## 【0004】

水素と空気を原料とした燃料電池の場合、メタノールやガソリンの水蒸気改質により水素を供給する方法が一般的で多くの発明が提案されているが、いずれの方法も一酸化炭素、炭酸ガスの発生が同時に起こり、特に一酸化炭素は燃料電池電極の被毒の問題により、10ppm以下に除去するための装置が必要となり、コストが多大にかかっている。

## 【0005】

水から水素を製造する方法として、スチームアイアン法が知られている。この方法は、鉄のみの酸化還元 ( $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO} (\text{Fe}_3\text{O}_4) \rightarrow \text{Fe}$ ) を反応に利用する方法だが、反応には例えば600℃以上の高い温度が必要であり、酸化還元を繰り返すと金属鉄が凝集していく、いわゆるシンタリングが発生し、金属鉄の活性が急速に低下するという欠点があった。従って、シンタリング現象が起こらない、耐久性に優れ、高い活性を示す水素発生用媒体（酸化還元材料）が要望さ

れていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上述のような従来の問題に鑑みて、本願の発明者は先に出願した特願平2001-102845号において、水素発生反応速度が速く、活性が低下することなく、酸化還元の繰り返しに対する耐久性のある水素発生媒体（酸化還元材料）を用いる水素製造方法を提案した。すなわち、鉄または酸化鉄に水、水蒸気または水蒸気を含むガスを接触させて水素を製造する方法において、前記鉄または酸化鉄に、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Al、Ga、Mg、Sc、NiおよびCuのうちの少なくともいずれか一つの金属とを添加することにより、効率的に水素を製造する。

【0007】

本発明の課題は、従来の水から水素を製造する方法よりも効率的に水を分解し水素を製造すること、または従来の方法よりも低温で水素を発生することが可能な方法を提供するものであり、先の特願平2001-102845号の発明を踏まえ、水素製造方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明においては、上記の課題を、請求項1に記載のように、鉄または酸化鉄に水、水蒸気または水蒸気を含むガスを接触させて水素を製造する方法において、前記鉄または酸化鉄に、Rh、Ir、Ru、Pd、PtおよびOsのうちの少なくともいずれか一つの金属を添加することを特徴とする水素製造方法により、達成する。

【0009】

また、上記の課題を、請求項2に記載のように、鉄または酸化鉄に水、水蒸気または水蒸気を含むガスを接触させて水素を製造する方法において、前記鉄または酸化鉄に、Rh、Ir、Ru、Pd、PtおよびOsのうちの少なくともいずれか一つの金属と、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Al、Ga、Mg、Sc、NiおよびCuのうちの少なくともいずれか一つの金属とを添加することを特

徴とする水素製造方法により、達成する。

【0010】

本発明において、原料として使用する水は、必ずしも純水でなくても良く、水道水、工業用水などが用いられる。

【0011】

また、本発明に用いる鉄は、純鉄、酸化鉄、硝酸鉄、塩化鉄または硫酸鉄などの鉄化合物が原料に用いられる。

【0012】

更に、本発明において鉄または酸化鉄に添加される第1の金属は、白金族の少なくともいずれか一つであり、好ましくは、Rh、Ir、Ru、Pd、PtおよびOsのうちの少なくともいずれか一つが選ばれる。

【0013】

また、本発明において鉄または酸化鉄に添加される金属は、白金族の少なくともいずれか一つと、第2の添加金属として、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Al、Ga、Mg、Sc、NiおよびCuのうちの少なくともいずれか一つを追加してもよい。

【0014】

鉄または酸化鉄に添加する白金族の添加量は、金属原子のモル数で計算して、好ましくは全金属原子の0.1～30mol%、より好ましくは0.5～15mol%になるように調製する。

【0015】

第1の添加金属（白金族）および第2の添加金属とも、0.1mol%未満の添加量では水素発生効率向上の効果がなく、また30mol%より多い場合、酸化・還元反応の効率が悪くなる。

【0016】

金属の添加方法は、物理混合または含浸法、好ましくは共沈法により調製する。調製した鉄化合物は、効率よく利用するために、粉末状またはペレット状、円筒状、ハニカム構造、不織布形状など、反応に適した表面積の大きい形状が選択され、水の分解反応に用いられる。

## 【0017】

この鉄化合物は、反応装置内に置かれ、水素などにより還元する。この還元された鉄化合物に、水、水蒸気または水蒸気を含むガスを接触させて水素を製造する。この際、水と反応した鉄は酸化鉄になる。なお、この酸化・還元反応は600℃未満の低い温度で行うこともできる。

## 【0018】

本発明によれば、局地設備用、工場用、家庭用もしくは車両搭載用の燃料電池に、燃料電池の電極を被毒する一酸化炭素の発生無しに、水素を安価に供給することができる。製造した水素は燃料電池に用いられるだけでなく、水素バーナなどの広範囲な水素供給手段として用いることができる。また、還元された鉄化合物を容器に充填させ可搬型水素供給カセットとして、前述したような燃料電池などの水素供給手段に用いることができる。

## 【0019】

更に、本発明によれば、内部に水素発生用媒体が収納されるとともに少なくとも2つの配管取付け手段を具備した可搬カセットからなり、前記水素発生用媒体が鉄または酸化鉄を主成分とし、これに白金族の金属または白金族の金属と前記第2の添加金属とが添加されたものであり、該カセットは前記配管取付け手段の一方を介して水または水蒸気が注入されて、水が分解して発生した水素を、他方の連結孔配管取付け手段から水素消費装置へ供給可能であることを特徴とする水素供給装置が提供される。

## 【0020】

カセットの内部にはヒータが設けられていてもよい。更に、カセットには不活性ガスまたは空気を供給する配管が設けられていてもよい。なお、空気は水分解反応の際に、空気と還元された酸化鉄の反応による反応熱を、水分解反応に利用する場合に用いられる。

## 【0021】

水と反応し酸化された鉄は、再度水素などにより還元され、活性が低下することなく繰り返し酸化還元媒体として用いることができる。

## 【0022】



前記のような効果が得られたる理由は、シンタリングの防止、固体中の酸素拡散速度の促進、表面での水分解活性の向上などが推察できる。

#### 【0023】

特に、本発明のように白金族の金属を添加すると、還元反応速度および酸化反応速度が非常に高くなる傾向がある。

#### 【0024】

##### 【実施例】

##### 〔実施例1〕

本実施例に用いた鉄化合物の反応システムの概略を図1に示す。図1に示す装置は常圧固定床流通式の反応装置であり、反応ガスの一部を採取しガスクロマトグラフで測定した。

#### 【0025】

反応容器に収納される鉄化合物は以下のような共沈法（尿素法）にて調製した。すなわち、超音波で5分間脱気した水5L中に、硝酸鉄（III）九水和物（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ：和光純薬工業株式会社製）0.194mol、添加する白金族金属の塩化物である塩化ロジウム（ $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ：和光純薬工業株式会社製）0.006mol、沈殿剤として10molの尿素（ $\text{NH}_2(\text{CO})\text{NH}_2$ ：和光純薬工業株式会社製）を加え、溶解させた。混合溶液を攪拌しながら90℃に加熱し、3時間同温度に保持した。反応終了後16時間放置・沈殿させ、吸引ろ過を行った。沈殿を80℃で24時間乾燥させ、その後、100℃で5時間、300℃で5時間、500℃で10時間空気焼成を行った。試料中の試料中の添加する白金族原子は、全金属原子の3mol%となるようにした。試料は焼成後、乳鉢で粉碎し、顆粒の状態にして実験に用いた。

#### 【0026】

最初に試料を反応容器に入れ、アルゴン（不活性ガス）により系内の空気をバージした後に、水素を導入し、290℃から550℃まで1分間に7.5℃上昇させ、還元による水素の消費が見られなくなるまで550℃に保持し、還元を行った。

#### 【0027】

水素による還元反応が終了した後、装置内にアルゴンを導入し、装置内の残留水素を排気した。その後、水  $3.6 \times 10^{-3} \text{ mL/min}$  ( $200 \mu\text{mol/min}$ ) を気化器により気化させ、キャリアガスとしてアルゴンガスを使用し、反応容器に導入し、水分解反応を行わせた。この際、反応容器は  $120^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  まで1分間に  $4^\circ\text{C}$  上昇させた。

#### 【0028】

図2は、前述の共沈法（尿素法）にて調製した試料を、Fe含有量が0.2gになるように秤量して前記反応に用いた場合の水分解反応の結果（反応温度－水素発生速度）を示すグラフである。なお、Rh以外の白金族のIr、Ru、Pd、Ptについても、同様に共沈法にて調製して試料を作成し、前述したRhと同様にして水分解反応を測定した。

#### 【0029】

図2に示したグラフに見られるように、無添加酸化鉄（×記号）は  $300^\circ\text{C}$  以下では水素の発生がほとんど無く、約  $500^\circ\text{C}$  で水素発生速度が最大となる。一方、Rh添加酸化鉄（○記号）は、 $300^\circ\text{C}$  以下の低温でも十分な水素の発生が確認でき、水素発生速度のピークは約  $350^\circ\text{C}$  である。Ir添加酸化鉄（●記号）は、Rh添加酸化鉄と同様に  $300^\circ\text{C}$  以下の低温でも十分な水素の発生が確認でき、水素発生速度のピークは約  $350 \sim 400^\circ\text{C}$  である。Ru添加酸化鉄（△記号）は、水素発生速度のピークが約  $400^\circ\text{C}$  であるが、 $400^\circ\text{C}$  未満でも無添加酸化鉄の水素発生速度の最高値を越えている。Pd添加酸化鉄（▲記号）は、水素発生速度のピークが約  $500^\circ\text{C}$  であるが、 $400^\circ\text{C}$  付近で既に無添加酸化鉄の水素発生速度の最高値を越えている。Pt添加酸化鉄（□記号）は、水素発生速度のピークが  $500^\circ\text{C}$  未満であり、 $450^\circ\text{C}$  付近で既に無添加酸化鉄の水素発生速度の最高値を越えている。

#### 【0030】

このように図2のグラフにおいて、白金族添加酸化鉄は水素発生速度のピークが無添加酸化鉄のピークによりもいずれも低温であり且つ高い値を示している。このことから、白金族の金属を酸化鉄に添加することにより、低温で水素を発生させることができ、すなわち、低温で水分解による水素発生速度を高める効果が

あることが分かる。

### 【0031】

#### 〔実施例2〕

実施例2は、実施例1と同様に、図1に示す常圧固定床流通式の反応装置を用い、反応ガスの一部を採取し、ガスクロマトグラフで測定した。

### 【0032】

反応容器に収納される鉄化合物は以下のような共沈法（尿素法）にて調製した。すなわち、超音波で5分間脱気した水5L中に、硝酸鉄（III）九水和物（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ：和光純薬工業株式会社製）0.188mol、添加する第1の金属（白金族）の塩化物である塩化ロジウム（ $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ：和光純薬工業株式会社製）0.006mol、添加する第2の金属の塩化物である硝酸アルミニウム（ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ：和光純薬工業株式会社製）0.006mol、沈殿剤として10molの尿素（ $\text{NH}_2(\text{CO})\text{NH}_2$ ：和光純薬工業株式会社製）を加え、溶解させた。混合溶液を攪拌しながら90℃に加熱し、3時間同温度に保持した。反応終了後16時間放置・沈殿させ、吸引ろ過を行った。沈殿を80℃で24時間乾燥させ、その後、100℃で5時間、300℃で5時間、500℃で10時間空気焼成を行った。試料中の試料中の添加する第1の白金族原子および第2の添加金属原子は、それぞれ全金属原子の3mol%となるようにした。試料は焼成後、乳鉢で粉碎し、ペレット状に成形した。

### 【0033】

最初に試料を反応容器に入れ、窒素（不活性ガス）により系内の空気をパージした後に、水素を導入し、470℃で1時間、還元反応を行った。

### 【0034】

水素による還元反応が終了した後、装置内に窒素を導入し、装置内の残留水素を排気した。その後、反応容器を300℃に加熱し、水0.1mL/min（5556μmol/min）を気化器により気化させ、キャリアガスとして窒素ガスを使用し、反応容器に導入し、水分解反応を行った。

### 【0035】

上記の水分解反応が終了した後、再度還元反応を行い、水分解反応を計 3 回行った。

#### 【 0 0 3 6 】

図 3 は、前述の共沈法（尿素法）にて調製した試料を、Fe 含有量が 4.0 g になるように秤量し、前述の方法により発生した水素の総量を比較したグラフである。なお、Rh-Al の組合せ以外に、白金族の Pt、Ru、Pd、Ir と Al の組合せ、Rh と Mo の組合せ、Al および Mo についても、それぞれ同様に共沈法にて調製して試料を作成し、前述した Rh と同様に発生した水素の総量を測定した。

#### 【 0 0 3 7 】

図 3 に見られるように、Rh を単独で添加した酸化鉄は、無添加の酸化鉄と比較して水素発生量が遥かに多く、Al や Mo を単独で添加した酸化鉄と比較しても、1 目および 2 回目は水素発生量が多く、3 回目においても水素発生量は同程度である。

#### 【 0 0 3 8 】

また、Rh の他に第 2 の添加金属として Al を添加した酸化鉄（Rh-Al 添加酸化鉄）は、無添加の酸化鉄と比較して水素発生量が遥かに多く、Al や Mo を単独で添加した酸化鉄と比較しても水素発生量が多く、しかも、繰り返しによる劣化が見られない。更に、図 3 に見られるように、Pt-Al 添加酸化鉄、Ru-Al 添加酸化鉄、Pd-Al 添加酸化鉄、Rh-Mo 添加酸化鉄も、Rh-Al 添加酸化鉄と同様の傾向がある。

#### 【 0 0 3 9 】

このことから、第 1 の金属である白金族（Rh、Ir、Ru、Pd、Pt、Os）が水素発生効率向上に寄与することが分かり、同時に還元反応を速める効果があることが分かる。これは本実施例で、還元条件を一定にして還元を行うことで、発生した水素の量すなわち再酸化量により、還元が行われた量が推察できるため、還元速度の差を見ることができる。

#### 【 0 0 4 0 】

また、第 2 の添加金属である Al、Mo は水素発生効率向上に寄与する効果だ

けではなく、繰り返しによる劣化を起こさない効果もある。第2の添加金属としては、Al、Moが好ましいが、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Ga、Mg、Sc、NiおよびCuでもよい。

#### 【0041】

従って、鉄に添加する金属が第1の白金族だけでも、水素発生効率向上に大きく寄与し、更に、前記第2の金属を添加することにより水分解反応の活性を繰返し維持できるので、水分解・還元反応を繰返しても非常に安定して水素を発生させることができる。

#### 【0042】

##### 【発明の実施の形態】

本発明を産業的に実施する形態を図4に示す。図4は本発明の、水素発生用媒体9が入った反応容器1と水を供給するための装置2を管で結合させた構成であり、水素を供給するためのカセット10とした、システムの一実施例を示す概略図面である。

#### 【0043】

水素発生用媒体9は本発明の金属が添加された酸化鉄であり、鉄若しくは酸化鉄を主成分とし、これにRh、Ir、Ru、Pd、PtおよびOsのうちの少なくともいずれか一つの金属が添加されたもの、または鉄若しくは酸化鉄を主成分とし、これにRh、Ir、Ru、Pd、PtおよびOsのうちの少なくともいずれか一つの金属と、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Al、Ga、Mg、Sc、NiおよびCuのうちの少なくともいずれか一つの金属とが添加されたものである。

#### 【0044】

水分解・還元反応を行う反応容器1は、水を供給するための装置2と管3で接続され、水を供給するための装置2は、不活性ガスまたは空気を導入する管4と接続される。不活性ガスとしては例えば窒素、アルゴン、ヘリウムなどである。窒素（不活性ガス）は、反応を潤滑に行うためのキャリアガスとして、または系内の空気（酸素）をパージするために使用されるが、必ずしも必要としない。空気は水分解反応の際に、空気と還元された酸化鉄の反応による反応熱を、水分解

反応に利用する場合に用いられるが、必ずしも必要としない。また、空気の代わりに酸素のみや酸素を含んだ前述の不活性ガスでもよい。カセット 10 内の水は、必要に応じてカセット 10 外部から水供給装置に補充することができるように、管 5 が接続される場合もある。

#### 【0045】

反応容器 1 は水素や水蒸気排出のための管 6 と接続され、水分解反応を行い、発生させた水素を、固体高分子型燃料電池など水素を必要とする系に送られる。水分解・還元反応や水を気化させるための熱を供給する熱源としてヒータ 7 がカセット 10 内部に設置されている。熱源は一般的に使用される電気炉、ヒータ、誘導加熱、触媒燃焼加熱、化学反応による発熱のいずれでもよい。反応容器 1 はステンレススチール、アルミなどの金属やアルミナ、ジルコニアなどのセラミックス、フェノール、ポリフェニレンサルファイドなど耐熱性プラスチックなどで作られ、熱や内外圧力に耐え得る構造をとっている。

#### 【0046】

カセット 10 内にはシリカ繊維などの断熱材 7 a が挿入され、カバー 11 で覆われている。カセット 10 のガス導入排出口にはそれぞれフィルター 8 が設けられている。

#### 【0047】

また、図 4 に示した実施例ではカセット 10 の内部に水供給装置 2 を設けているが、これを設けずに水供給口管 5 から反応容器 1 内に直接に水を供給するようにしてもよい。また、水分解反応に窒素を用いない場合は、水供給口管 5 はなくてもよく、管 4 から水を供給してもよい。更に、この実施例ではカセット 10 の内部にヒータ 7 を設置しているが、ヒータをカセット 10 に設けずに、カセットとは別に設置するようにしてもよい。

#### 【0048】

図 5 は、還元された水素発生用媒体の入ったカセット 10 が、燃料電池 20 に接続された状態を示す。還元された水素発生用媒体と水が反応し、カセット 10 から水素が発生する。発生した水素は固体高分子型燃料電池 20 と接続された管 15 を通して、固体高分子型燃料電池の燃料極 21 へ供給される。固体高分子型

燃料電池の空気極 2 2 へは空気が導入され、水素と空気中の酸素の反応により、電気エネルギーが取り出される。

【 0 0 4 9 】

【発明の効果】

本発明によれば、鉄または酸化鉄に水、水蒸気または水蒸気を含むガスを接触させて水素を製造する方法において、鉄または酸化鉄に白金族の金属を添加したことにより、低温で水素を発生させることができ、しかも水素発生速度が早い。そして、一定温度での水素発生総量も多くできる。

【 0 0 5 0 】

更に、本発明によれば、鉄または酸化鉄に白金族の金属と前述の第 2 の金属とを添加したことにより、水素発生総量を多くできると共に、水分解・還元反応を繰返しても、活性が低下せず、水素発生総量が多いままである。従って、水素を発生し終わった酸化・還元鉄媒体を再び還元することでリサイクルできる。

【 0 0 5 1 】

本発明によれば、単位重量あたりの水素発生反応速度、水素発生総量が向上したことにより、固体高分子型燃料電池などの水素を必要とする系に、非常に効率的に水素を供給することができる。

【 0 0 5 2 】

本発明で添加する鉄以外の金属が、高価な金属だとしても、反応効率向上には 0. 1 ~ 3 0 m o l % の少量で効果があるため、低コストで水素製造を行うことができる。

【 0 0 5 3 】

また、本発明ではカセットから発生するガスは純粋な水素と水蒸気以外の不純物は含まないため、低温作動型燃料電池（固体高分子型、リン酸型、K O H 型など）の燃料極を被毒することではなく、C O 除去装置も必要でなくシンプルなシステムで構成されることより、経済的な効果が大きい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例に用いた鉄化合物の反応システムの概略図である。

【図2】

水分解反応時の水素発生速度と反応温度を示すグラフである。

【図3】

水素発生総量を示すグラフである。

【図4】

本発明の、水素発生用媒体が入った反応容器と水を供給するための装置を管で結合させた構成を示す図である。

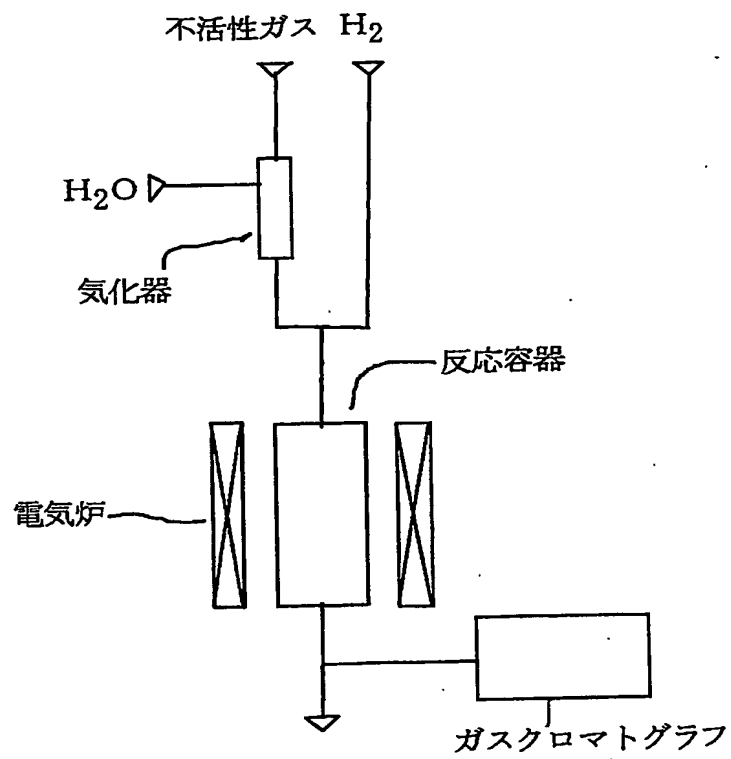
【図5】

還元された水素発生用媒体の入ったカセットが、燃料電池に接続された状態を示す図である。

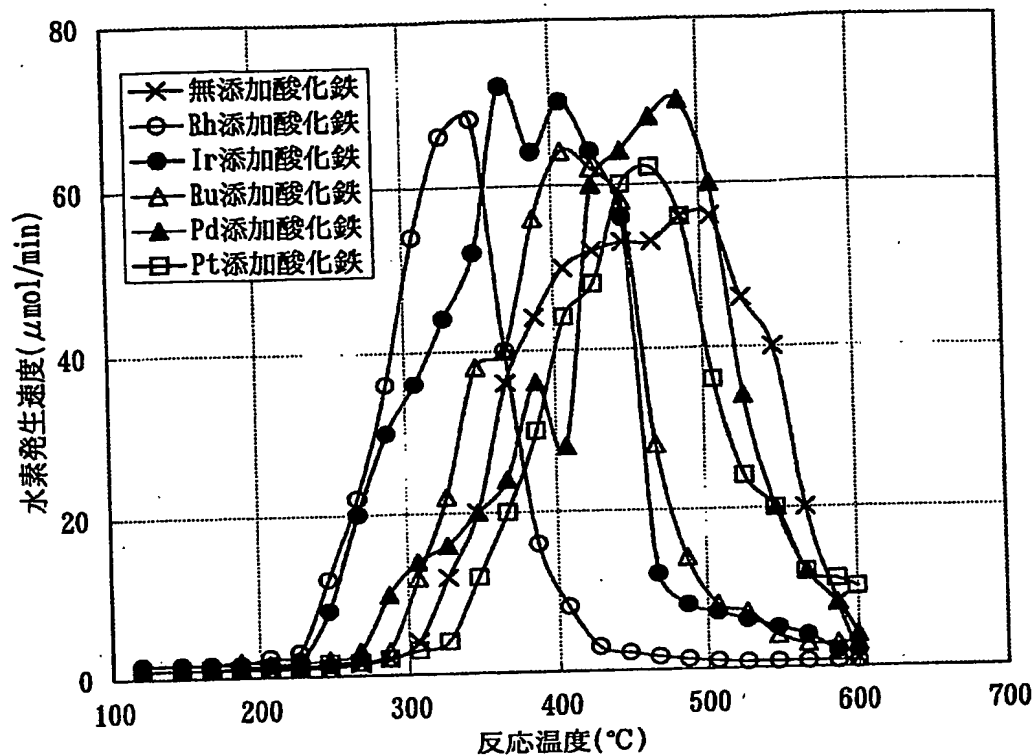


【書類名】 図面

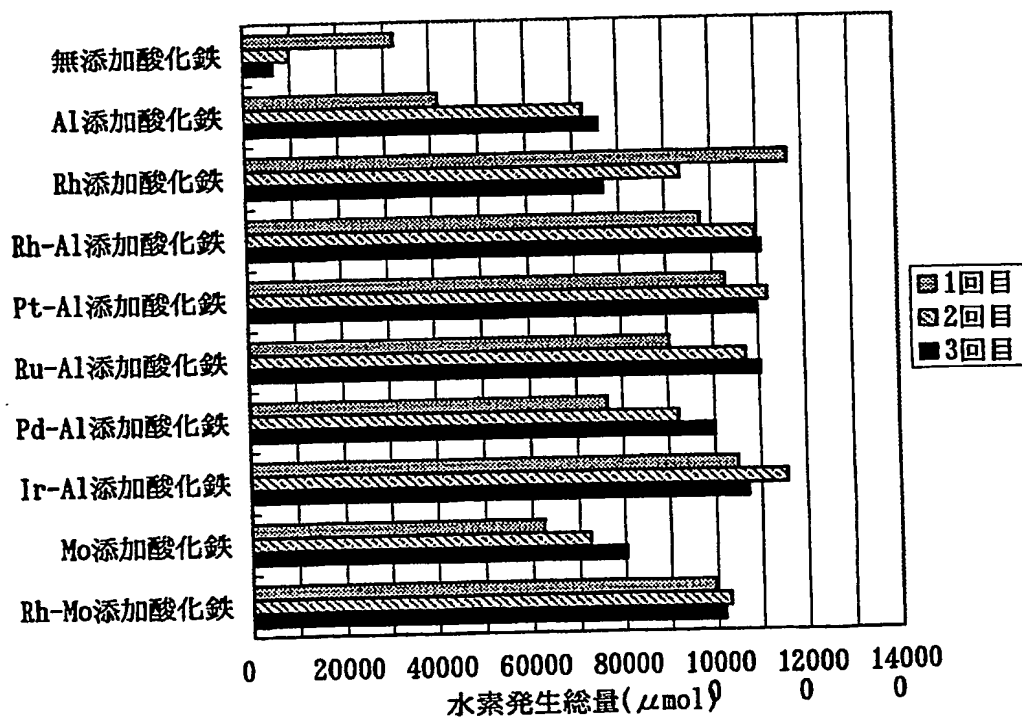
【図 1】



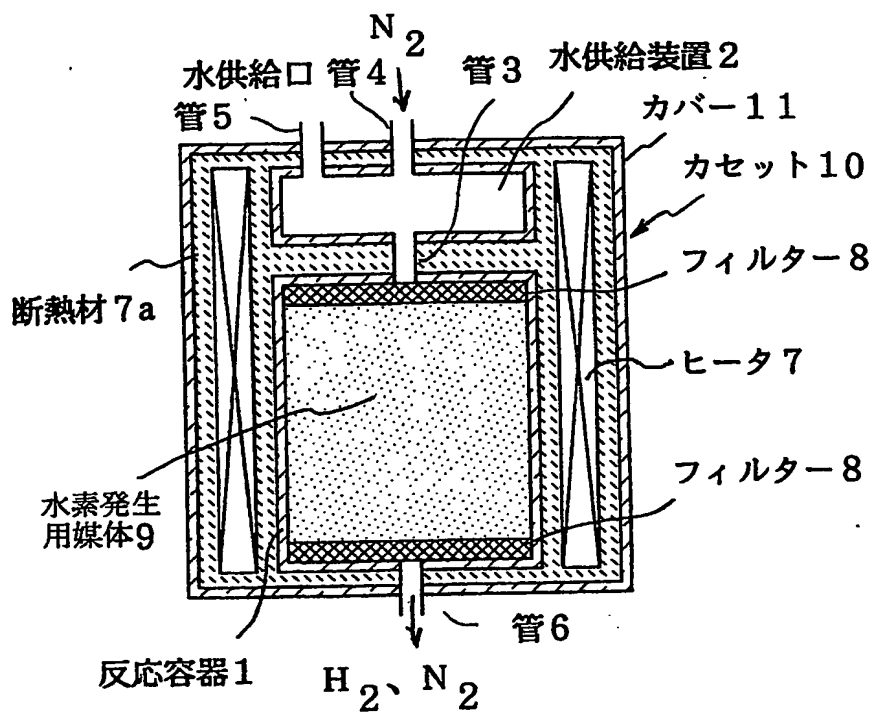
【図 2】



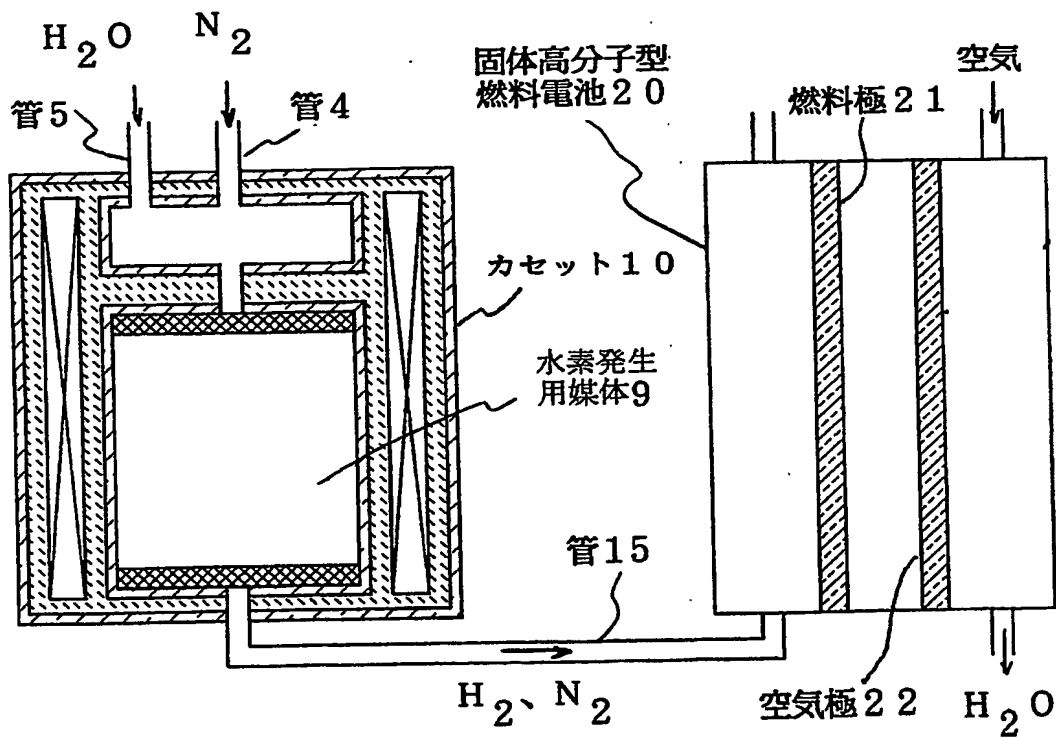
【図 3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温でも水素の発生ができ、水素発生速度が速く、活性が低下することなく、酸化・還元の繰り返しに対する耐久性のある水素発生用媒体を提供することにより、効率的に水を分解し水素を製造する方法を提供する。

【解決手段】 鉄または酸化鉄に水、水蒸気または水蒸気を含むガスを接触させて水素を製造する方法において、鉄または酸化鉄に、Rh、Ir、Ru、Pd、PtおよびOsのうちの少なくともいずれか一つの金属と、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Al、Ga、Mg、Sc、NiおよびCuのうちの少なくともいずれか一つの金属とを添加する。

【選択図】 図3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[598102351]

1. 変更年月日

1998年 7月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

埼玉県戸田市南町4丁目16番701号

氏 名

大塚 潔

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000102223]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 埼玉県三郷市高州2丁目176番1号

氏 名 ウチヤ・サーモスタット株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**